

PUB-NO: JP409071726A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09071726 A
TITLE: RESIN COMPOSITION HAVING LASER MARKABILITY

PUBN-DATE: March 18, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUZUKI, MIOKO

COUNTRY

SUGIE, KIYOSHI

OGAWA, YOSHINARI

CHIYOU, ONRAI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TEIJIN LTD

COUNTRY

APPL-NO: JP07228038

APPL-DATE: September 5, 1995

INT-CL (IPC): C08 L 101/00; C08 J 5/00; C08 K 3/22; C08 L 23/12; C08 L 25/06; C08 L 67/02; C08 L 69/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which can give an article capable of being clearly marked at excellent contrast when irradiated with laser beams by mixing a specified thermoplastic resin with a specified glaze and a pigment or dye in a specified ratio.

SOLUTION: This resin composition having laser markability comprises 100 pts.wt. one or more resins selected from among polyethylene terephthalates, polybutylene terephthalates, polybutylene naphthalenedicarboxylates, polycarbonates, polyacetals, PS, and PP, 0.001-1 pt.wt. mixture of two or more metal oxides desirably selected from among K₂O, Na₂O, Li₂O, Cu₂O, CaO, MgO, CoO, PbO, ZnO, BaO, FeO, MnO, CdO, CuO, NiO, SrO, Al₂O₃, B₂O₃, Fe₂O₃, Sb₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZrO₂ and CeO₂ and being capable of forming a glaze when fired and 2 pts.wt. or below pigment or dye.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71726

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K A E		C 0 8 L 101/00	K A E
C 0 8 J 5/00			C 0 8 J 5/00	
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 23/12	K C E		C 0 8 L 23/12	K C E
25/06	K F V		25/06	K F V
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-228038

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 鈴木 美緒子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72) 発明者 杉江 肇

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72) 発明者 小川 啓也

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング性を有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザマーキング性に優れた熱可塑性樹脂組成物の開発。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部に、焼成して軸となる軸素(少なくとも2種の金属酸化物)を0.001~10重量部、要すれば顔料又は染料を2重量部以下配合してなる樹脂組成物。この樹脂組成物はレーザマーキング性に優れ、鮮かな黒色を発色し、キートップ等に適する。

(2)

特開平9-71726

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスチレン及びポリプロピレンの群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂100重量部、(B) 少なくとも2種の金属酸化物よりなる釉薬0.001~10重量部、及び(C) 顔料又は染料2重量部以下よりなるレーザーマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項2】 焼成により釉となる釉薬(金属酸化物)であって、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Cu_2O 、 CaO 、 MgO 、 CoO 、 PbO 、 ZnO 、 BaO 、 FeO 、 MnO 、 CdO 、 CuO 、 NiO 、 SrO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Mn_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、及び CeO_2 から選ばれる少なくとも2種の金属酸化物を含む請求項1に記載のレーザーマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項3】 顔料が硫化亜鉛、塩基性炭素鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性硫酸鉛、金属硫化物、カーボンブラック及びグラファイトからなる無機顔料、又はアゾ系、アゾメチン系、メチン系、インダンスロン系、アントラキノン系、ピランスロン系、フラバンスロン系、ベンゼンスロン系、フタロンアニン系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ピルールピロール系及びキノフタロン系の有機顔料である請求項1に記載のレーザーマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項4】 染料がアンスラキノン系の分散染料、アゾ染料の金属錯化合物又は蛍光染料である請求項1に記載のレーザーマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかの樹脂組成物を成形して得られるキーボードのキートップ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレーザーマーキング性熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、レーザー照射によりコントラストの優れた鮮明なマーキングを形成し得る熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】キートップへのマーキング手法として、従来はインキを用いた印刷が中心に行われてきたが、プラスチック表面に印刷する場合インキの付着性を向上させるためにフロン洗浄による成形品表面の洗浄が行われている。しかし、オゾン層破壊防止のためにフロン洗浄工程の簡略化や、永久的な印字ができるような印刷技術の開発が必要となり、最近ではレーザー光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に印刷が施されるため、注目を浴びている。これは、材料中に光や熱を吸収する添加剤をあらかじめ配合しておくことによって、レーザー照射

2

時に、材料中の添加剤及び/又は樹脂自体が発泡、分解等をして材料の表面の状態変化や顔料、染料等の脱色、変色を起させてマーキングを可能とする技術である。

【0003】特公昭61-11771号公報には、カーボンブラックやグラファイトをレーザー光線によってガス化させることによって樹脂表面にマーキングを施すことが開示されている。

【0004】特開平1-254743号公報には、YAGレーザーによるプラスチックのマーキング性改善手段として、プラスチックに酸化チタン又はこれとカーボンブラックを配合することが開示されている。

【0005】特公昭61-41320号公報及び特開昭61-192737号公報には、顔料、染料等の脱色、変色を利用してマーキングする方法が記載されている。

【0006】特公平2-47314号公報には、レーザー光線によって樹脂中に含まれる未重合モノマーや分解生成物等の揮発分を発泡させ、表面を凸状に変化させることによってマーキングを行うことが開示されている。

【0007】特開平4-246456号公報には、高熱伝導度のカーボンブラック及び/又はグラファイトをプラスチックに添加することによって、コントラストのよいマーキングが可能であることが提案されている。

【0008】また、特開昭62-59663号公報には、熱線指示薬又は熱線に応じる染料粉末を使用するプラスチック製キー部材の製造方法が開示されている。

【0009】しかしながら、以上の従来技術では発泡によるレーザーマーキング部分の黒色度が低く、特にカーボンブラックを用いた場合発泡が著しくなるので黒色性の低下が顕著である。

【0010】また、キートップは着色したものが主流であり、それらのキートップの調色にはカーボン系着色材が用いられるケースが多い。レーザーマーキングするとカーボンは発泡しやすいので、マーキング部分の発色が黒色ではなく茶褐色になりやすい。そのため、カーボン系着色材をキートップに応用することは困難であることが否めず、更なる改良が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的は新規なレーザーマーキング性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、レーザー照射によりコントラストの優れた鮮明なマーキングを形成し得る熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、レーザー照射により、発泡は抑制して、鮮明な黒色に発色させたマーキングを得ることができる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0014】本発明のさらに他の目的及び利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0015】

(3)

特開平9-71726

3

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的及び利点は、熱可塑性樹脂及び少なくとも2種の金属酸化物を含有する組成物からなり、そして該少なくとも2種の金属酸化物が熱可塑性樹脂100重量部当たり0.001~10重量部であることを特徴とするレーザマーキング性熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

【0016】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS等の汎用樹脂、芳香族系樹脂及びポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

【0017】これらのうち、芳香族系樹脂及びポリエステルとしては、主たる酸成分がテレフタル酸、又は2,6-ナフタリンジカルボン酸あるいはこれらのエステル形成性誘導体からなり、そして主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールの少なくとも1種よりなる芳香族ポリエステルが好ましい。とりわけ、これらの中で、結晶化速度の速いポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等が好ましく、就中、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。また熱可塑性芳香族ポリエステルとしては上述のポリエステルの一部を共重合成分で置換したものでもよい。かかる共重合成分としては、例えばイソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等のアルキル置換フタル酸類；2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸等のナフタリンジカルボン酸類；4,4'-ジフェニルジカルボン酸、3,4'-ジフェニルジカルボン酸等のジフェニルジカルボン酸類；4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸等のジフェノキシエタンジカルボン酸類等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸類などの脂肪族又は脂環族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール；ハイドロキノン、レゾルシン等のジヒドロキシベンゼン類；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のビスフェノール類、ビスフェノール類とエチレングリコールのごときグリコールとから得られるエーテルジオールなどの芳香族ジオール；ε-オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等が挙げられる。

【0018】さらに上述の芳香族ポリエステルに分岐成分として、トリメチン酸、トリメリット酸のごとき多官能のエステル形成能を有する酸又はグリセリン、トリメ

4

チオールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能のエステル形成能を有するアルコールを1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下、さらに好ましくは0.3モル%以下を共重合せしめてもよい。

【0019】本発明で使用されるポリカーボネート樹脂は2価フェノールより誘導されるものであり、その分子量は粘度平均分子量で表して、好ましくは10,000~100,000、より好ましくは15,000~60,000の芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。かかるポリカーボネート樹脂は通常2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は熔融法で反応させて得られる。2価フェノールとしては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらのうち、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、なかでもビスフェノールAが特に好ましい。

【0020】本発明で用いられるABS樹脂としては、ポリスチレンにアクリロニトリル、ブタジエンを種々の形態で加えた公知の樹脂があげられる。例えば、1)スチレンとアクリロニトリルの共重合樹脂(AB樹脂)とポリブタジエン(BR)の混合物、2)BRにスチレン、アクリロニトリルをグラフトしたもの、3)AS樹脂と2)の生成物を熔融混合したもの、4)ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体とAS樹脂を熔融・混合したものを挙げることができる。

【0021】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、特にポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、ABS、ポリエチレン及びポリプロピレンが特に好ましい。これらは単独であるいは混合物として併用される。

【0022】本発明の樹脂組成物は少なくとも2種の金属酸化物を含有する。

【0023】少なくとも2種の金属酸化物は、(a)1価又は2価の金属の酸化物、(b)3価の金属の酸化物及び(c)4~6価の金属の酸化物よりなる群から選ばれる。

【0024】1価又は2価の金属の酸化物としては、例えば K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Cu_2O 、 CaO 、 MgO 、 CoO 、 PbO 、 ZnO 、 BaO 、 FeO 、 MnO 、 CdO 、 CuO 、 NiO 及び SrO を挙げることができる。

【0025】3価の金属の酸化物としては、例えば Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、及び As_2O_3 を挙げることができる。

【0026】さらに4~6価の金属の酸化物としては、

(4)

特開平9-71726

5

例えば SiO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 MO 、及び MoO_3 を挙げることができる。

【0027】少なくとも2種の上記金属酸化物は熱可塑性樹脂100重量部当り0.001~10重量部の割合で用いられる。

【0028】0.001重量部未満では、鮮明な発色が得にくく、10重量部を超えると成形品表面と発色部分のコントラストの差がつきにくいため好ましくない。

【0029】少なくとも2種の金属酸化物は熱可塑性樹脂100重量部当り0.001~5重量部が好ましく、0.01~2重量部がより好ましい。

【0030】少なくとも2種の金属酸化物は、それぞれ独立の化合物を形成していても、複合体を形成していてもよい。

【0031】少なくとも2種の金属酸化物が下記式

【0032】

【化1】 $\text{R}_x \cdot \sim_x \text{O} \cdot \text{xR}'_y \cdot \text{O}_z \cdot \text{yR}''_z \cdot \text{O}_z \cdot \sim_z$

[ここで $\text{R}_x \cdot \sim_x$ は1価又は2価の金属の酸化物を表わし、 $\text{R}'_y \cdot \text{O}_z$ は3価の金属の酸化物を表わし、 $\text{R}''_z \cdot \text{O}_z \cdot \sim_z$ は4~6価の金属の酸化物を表わし、 x は0.1~1.2の数であり、そして y は1~12の数である。]で表わされる組成を示すのが好適である。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、さらに、黒色顔料乃至黒色染料を、熱可塑性樹脂100重量部当り2重量部以下で含有することができる。

【0034】黒色顔料乃至黒色染料としては、例えばカーボン系黒色顔料、黒色系金属酸化物及び黒色染料が好ましく用いられる。これらのうち、黒色系金属酸化物がより好ましい。黒色系金属酸化物としては、式 $\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 、 $(n=1\sim5)$ で表わされる低次酸化チタンが好ましい。かかる低次酸化チタンとしては、例えば Ti_2O_3 、 Ti_3O_8 、 Ti_4O_{11} 、 Ti_5O_{14} 、及び Ti_6O_{17} が挙げられる。その中特に Ti_2O_3 、 $(n=1\sim1.99)$ が好ましい。

【0035】また、本発明では用途に応じてさらに他の顔料及び染料を添加することが可能である。

【0036】他の顔料としては、例えば塩基性炭素鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性珪酸鉛、リトボンあるいは硫化亜鉛の如き金属硫化物等の無機顔料；アゾ系、アゾメチン系、メチン系、インダンスロン系、アントラキノン系、ピランスロン系、フラバンスロン系、ベンザンスロン系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ヒルルピロール系

6

及びキノフタロン系有機顔料を挙げることができる。

【0037】有機染料は、例としてアンスラキノン系の分散染料、アゾ染料の金属錯化合物及び蛍光染料がある。

【0038】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ガラス強化剤、粉粒状、板状充填剤、難燃剤、離型剤、潤滑剤、滑剤、核剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐熱（光）安定剤、その他成分（a）以外の熱可塑性樹脂、衝撃改良剤等の改質剤など、通常の添加剤を含有させることができる。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と所定量の金属酸化物を任意の配合方法により配合して得られる。これらの配合成分はより均一に分散されることが好ましく、その全部もしくは一部を同時にあるいは別々に、例えばブレンダー、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール、押出機等の混合機で混合し均質化させる方法を用いることができる。更にあらかじめドライブレンドされた組成物を加熱した押出機で熔融混練して均質化した後針金状に押出し、次いで所望の長さで切断して粒状化することができる。

【0040】本発明の樹脂組成物の成形加工は、一般の熱可塑性樹脂の成形機によって通常方法で極めて容易に遂行することが可能である。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】本実施例ではYAGレーザ（NEC製レーザマーカSL475E。）によるマーキングを行った。

【0043】マーキング性の評価は成形品表面とレーザ光による発色部分の色差（コントラスト）と発泡状態で評価した。

【0044】色差の評価は東京電色製カラーアナライザーTC-1800MK-IIを用い、明度の差 ΔL^* にて行った。また発泡状態は均一で微細な発泡が形成されているか否か確認した。

【0045】【実施例1~10、比較例1~6】熱可塑性樹脂に対し酸素（金属酸化物）を表1に示す量を添加し押出機にて熔融混練した後、ペレタイズした。円板状に射出成形した成形物にマーキングを行い評価した。また比較例1はカーボンを添加したもの、比較例2は酸化チタンを添加したもの、比較例3から6は各熱可塑性樹脂のみをマーキングしたものの結果である。

【0046】

【表1】

(5)

特開平9-71726

	組成 (wt%)		明度 (L*)	色差		発泡状態
	熱可塑性樹脂	顔料	成形品表面	発色部	(ΔL^*)	
実施例1	a-1) 98.0	b-2) 2.0	68	33	33	良
" 2	a-1) 99.0	b-2) 1.0	73	35	38	良
" 3	a-1) 99.5	b-2) 0.5	77	31	46	良
" 4	a-1) 99.9	b-2) 0.1	77	32	46	良
" 5	a-1) 99.95	b-2) 0.05	78	32	46	良
" 6	a-1) 99.99	b-2) 0.01	82	35	47	良
" 7	a-1) 99.995	b-2) 0.005	81	35	46	良
" 8	a-2) 99.99	b-2) 0.01	43	29	14	良
" 9	a-3) 99.99	b-2) 0.01	58	30	28	良
" 10	a-4) 99.99	b-2) 0.01	-	20	-	良
比較例1	a-1) 99.995	カーボン 0.005	54	41	14	不良
" 2	a-1) 98.0	酸化チタン 2.0	89	50	39	良
" 3	a-1) 100	-	79	49	30	不良
" 4	a-2) 100	-	43	31	12	不良
" 5	a-3) 100	-	59	34	25	不良
" 6	a-4) 100	-	-	63	-	不良

【0047】なお、表1中の記号はH L Fの材料を表わしている。

(a) 成分

a-1) PBT……帝人(株) TRB-J
a-2) ポリオレフィン……東燃(株) HA300
a-3) ABS……三井東圧(株) サンタック ST30
a-4) PC……帝人化成(株) L1250

(b) 成分

b-1) トルコ青釉薬(主成分: 福島長石、珪石、酸化銅、炭酸バリウム、朝カオリン、炭酸リチウム)……陶和(株)

b-2) 均無釉薬(主成分: SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , PbO , F_2)……日本フェロー(株)

比較例中、

比較例1) カーボン……三菱化成(株)製

比較例2) 酸化チタン……石原産業(株)製

比較例3は発泡状態が悪く、また発色部分の明度も高いため、マーキング性不良であるのに対し、実施例1~7は発泡状態、発色部分の明度共に改良され、マーキング性良好であった。

【0048】一方、比較例2は発泡状態は良いものの、発色部分の明度が高く、実施例とは色調が異なる。

【0049】比較例1は成形品表面に着色が生じ、発色

部分の明度も高いためコントラスト性不良であった。

【0050】比較例4に比べて実施例8は発泡状態が改善された。

【0051】比較例5に比べて実施例9は発泡状態が改善された。

【0052】比較例6は殆んどマーキングされていない状態であるのに対し、実施例10は発色部分の明度が非常に低く、マーキング性良好であった。

【0053】[実施例11~18、比較例7~9]表2に記載の各種原料を所定の量割合であらかじめ均一にドライブレンドした後、スクリーン径4.4mmのペント付き二軸押出機を用いてシリンダー温度180~310℃、スクリーン回転数160rpm、吐出量40kg/hにて熔融混練し、ダイからスレッドとして吐出し、冷却後、切断して成形用ペレットを得た。

【0054】次いで、このペレットを用いて射出容量5オンスの射出成形機にて射出圧力800kg/cm²、冷却時間15秒、及び全成形サイクル28秒の条件でレーザーマーキング用のパソコンキートップを成形し、レーザーマーキングに供した。

【0055】これらの実験結果を表2に示した。

【0056】

【表2】

(6)

特開平9-71726

9

10

	a成分		b成分	その他の成分				黒発色性
	a-1	a-3	b-1	T-1	T-2	T-3	T-4	
実施例 11	99.99	-	0.01	-	-	-	-	◎
" 12	-	99.99	0.01	-	-	-	-	◎
" 13	99.50	-	0.05	-	-	-	-	◎
" 14	-	99.50	0.05	-	-	-	-	◎
" 15	98.97	-	0.50	-	0.03	0.50	-	◎
" 16	99.36	-	0.10	-	0.01	-	0.50	◎
" 17	-	-	0.50	-	0.03	0.50	0.50	◎
" 18	-	-	0.10	-	0.01	-	-	◎
比較例 7	100.00	-	-	-	-	-	-	×
" 8	-	100.00	-	-	-	-	-	×
" 9	99.90	-	-	0.10	-	-	-	×

【0057】表2中、記号a-1、a-3及びb-1の意味は表1に同じである。その他の成分T-1、T-2、T-3及びT-4の意味は次のとおりである。
 T-1) カーボン……ライオン(株)ケッチェンブラックEC600JD
 T-2) 黒色酸化チタン……石原産業(株)M-1 *

* T-3) グレイの顔料……大日精化工業(株)
 T-4) アイボリーの顔料……大日精化工業(株)
 また、表中の◎と×は次の意味である。
 ◎: 黒発色性が優れている。
 ×: 黒発色性が悪い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 67/02	KJR		C08L 67/02	KJR
69/00	KKH		69/00	KKH

(72)発明者 張 恩来
 千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号
 帝人株式会社千葉研究センター内

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a laser marking nature thermoplastics constituent. It is related with the thermoplastics constituent which can form in more detail clear marking which was excellent in contrast with laser radiation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although printing which used ink has been conventionally carried out to the center as the marking technique to a keytop, when printing on a plastics front face, in order to raise the adhesion of ink, washing on the front face of mold goods by chlorofluorocarbon washing is performed. However, development of the printing technology which can perform simplification of a chlorofluorocarbon washing process and eternal printing for ozone layer depletion prevention is needed, and recently, since printing is given simple [the marking technique by the laser beam], and efficiently, the spotlight is captured. This is the technology in which carry out foaming, decomposition, etc., and the additive and/or the resin itself in material make decolorization of the change of state of the front face of material, a pigment, a color, etc., etc., and discoloration cause, and makes marking possible at the time of laser radiation, by blending beforehand the additive which absorbs light and heat into material.

[0003] Performing marking to a resin front face is indicated by making the Japanese Patent Publication No. No. 11771 [61 to] official report gasify carbon black and graphite by the laser beam.

[0004] Blending titanium oxide, or this and carbon black with plastics is indicated as a marking nature improvement means of the plastics by the YAG laser by the publication-number No. 254743 [one to] official report.

[0005] The method of carrying out marking to the Japanese Patent Publication No. No. 41320 [61 to] official report and a Provisional-Publication-No. No. 192737 [61 to] official report using decolorization of a pigment, a color, etc. and discoloration is indicated.

[0006] Performing marking in the Japanese Patent Publication No. No. 47314 [two to] official report by making it foam to volatile matter contained in a resin, such as a non-polymerization monomer and a decomposition product, and changing a front face to convex by the laser beam, is indicated.

[0007] It is proposed by the publication-number No. 246456 [four to] official report by adding the carbon black and/or graphite of high temperature conductivity to plastics that good marking of contrast is possible.

[0008] moreover, the key made from plastics which uses a heat ray indicator or the color powder according to a heat ray for a Provisional-Publication-No. No. 59663 [62 to] official report -- the manufacture method of a member is indicated

[0009] However, the degree of black of the laser marking portion according to foaming with the above conventional technology is low, and since foaming becomes remarkable when especially carbon black is used, the fall of black coloring nature is remarkable.

[0010] Moreover, the colored thing of a keytop is in use and a carbon system coloring matter is used for toning of those keytops in many cases. If laser marking is carried out, since it is easy to foam to carbon, its coloring of a marking portion will tend to become blackish brown rather than it will be black. Therefore, it could not deny that it was difficult to apply a carbon system coloring matter to a keytop, but the further improvement was called for in it.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] So, the purpose of this invention is to offer a new laser marking nature thermoplastics constituent.

[0012] Other purposes of this invention are to offer the thermoplastics constituent which can form clear marking which was excellent in contrast with laser radiation.

[0013] The purpose of further others of this invention is to offer the thermoplastics constituent which can suppress foaming and can obtain clear marking made to color black by laser radiation.

[0014] The purpose and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[0015]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned purpose and advantage of this invention consist of a cover coat containing thermoplastics and at least two sorts of metallic oxides, and are attained by the laser marking nature thermoplastics constituent characterized by two sorts of metallic oxides being per [0.001] thermoplastics 100 weight section - 10 weight sections even if this ** cannot be found.

[0016] As thermoplastics used by this invention, engineering plastics, such as general-purpose resins, such as polyethylene, polypropylene, and ABS, an aromatic system saturated polyester, a polycarbonate, a polyamide, and a polyacetal, are mentioned, for example.

[0017] As an aromatic saturated polyester, a main acid component consists of terephthalic-acid or 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acids or these ester formation nature derivatives, and the aromatic polyester which a main diol component becomes from at least one sort of aliphatic diols, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, a tetramethylene glycol, a hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, is [among these] desirable. They are especially a polybutylene terephthalate with a quick crystallization speed, polypropylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, and a polybutylene in these. - 2 and 6-naphthalene dicarboxy rate etc. is desirable, and a polybutylene terephthalate is desirable above all. Moreover, what replaced some above-mentioned polyester of the copolymerization component as a thermoplastic aromatic polyester may be used. As this copolymerization component, for example An isophthalic acid, a phthalic-acid; methyl terephthalic acid, Alkylation phthalic acids, such as a methyl isophthalic acid; 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, Naphthalene dicarboxylic acids, such as 2, 7-naphthalene dicarboxylic-acid, 1, and 5-naphthalene dicarboxylic acid; A 4 and 4'-diphenyl dicarboxylic acid, Diphenyl dicarboxylic acids, such as a 3 and 4'-diphenyl dicarboxylic acid Aromatic dicarboxylic acids, such as difenoxycarboxylic acid, such as a 4 and 4'-JIFENOKISHIETANJIKARUBO acid A succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, an azelaic acid, the Deccan dicarboxylic acid, Aliphatic series or alicycle group JIKARUBO acids, such as cyclohexane dicarboxylic acids; Alicycle group diol; hydroquinone, such as 1 and 4-cyclohexane dimethanol, Dihydroxybenzene, such as a resorcinol; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, Aromatic diol; epsilon-oxy-caproic acids, such as an ether diol obtained from bisphenols, such as a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, bisphenols, and the glycol like ethylene glycol, Hydroxy acids, such as a hydroxybenzoic acid and a hydroxy ethoxy benzoic acid, etc. are mentioned.

[0018] the alcohol which has the ester organization potency of many organic functions, such as an acid which has the ester organization potency of the many organic functions like a trimesic acid and trimellitic acid or a glycerol, a trimethylol propane, and a pentaerythritol, as a branching component in a further above-mentioned aromatic polyester -- less than [1.0 mol %] -- desirable -- less than [0.5 mol %] -- you may make less than [0.3 mol %] copolymerize still more preferably

[0019] that to which the polycarbonate resin used by this invention is guided from dihydric phenol -- it is -- the molecular weight -- a viscosity average molecular weight -- expressing -- desirable -- 10,000-100,000 -- the aromatic polycarbonate resin of 15,000-60,000 is more preferably desirable This polycarbonate resin makes dihydric phenol and a carbonate precursor usually react by the solution method or scorification, and is obtained. As dihydric phenol, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A), 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. are mentioned, for example. Screw (4-hydroxyphenyl) alkanes are desirable and especially bisphenol A is [among these] desirable especially.

[0020] As ABS plastics used by this invention, the well-known resin which added acrylonitrile and the butadiene to polystyrene with various gestalten is raised. For example, melting and the mixed thing can be mentioned for what carried out the graft of styrene and the acrylonitrile to 1 styrene, the copolymerization resin (AB resin) of acrylonitrile, the mixture of a polybutadiene (BR), and 2BR, the thing which carried out melting mixture of 3 AS resins and the product of 2, four butadienes, the copolymer of acrylonitrile, and an AS resin.

[0021] Especially especially as thermoplastics used by this invention, a polyethylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, a polybutylene naphthalene dicarboxy rate, a polycarbonate, a polyamide, a polyacetal, ABS, polyethylene, and polypropylene are desirable. These come out independently or are used together as mixture.

[0022] The resin constituent of this invention contains at least two sorts of metallic oxides.

[0023] at least -- two -- a sort -- a metallic oxide -- (-- a --) -- univalent -- or -- divalent -- a metal -- an oxide -- (-- b --) -- trivalent -- a metal -- an oxide -- and -- (-- c --) -- four - six -- ** -- a metal -- an oxide -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having .

[0024] As an oxide of a univalent or divalent metal, K₂ O, Na₂ O, Li₂ O, Cu₂ O, and CaO, MgO, CoO, PbO, ZnO, BaO, FeO, MnO, CdO, CuO, NiO and SrO can be mentioned, for example.

[0025] As an oxide of a trivalent metal, they are aluminum 2O₃, B-2 O₃, Fe 2O₃, Sb 2O₃, Cr 2O₃, and Mn 2O₃, for example. And As 2O₃ It can mention.

[0026] As an oxide of the metal of further 4 - 6 **, they are SiO₂, P₂ O₂, SnO₂, ZrO₂, CeO₂, Sb 2O₅, V₂ O₅, P₂ O₅, and MO₃, for example. And MoO₃ It can mention.

[0027] At least two sorts of above-mentioned metallic oxides are used at a rate of per [0.001] thermoplastics 100 weight section - 10 weight sections.

[0028] In under the 0.001 weight section, since it will be hard to attach the difference of the contrast of a mold-goods front face and a coloring portion if it is hard to obtain clear coloring and 10 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0029] At least two sorts of metallic oxides have per [0.001] thermoplastics 100 weight section - 5 desirable weight sections, and its 0.01 - 2 weight section is more desirable.

[0030] Even if at least two sorts of metallic oxides form the respectively independent compound, they may form complex.

[0031] At least two sorts of metallic oxides are the following formulas. [0032]

[Formula 1] R₁ - 2 O-xR'₂ O₃ and yR''O₂ - 3[- here -- R -- 1-2 expresses the oxide of a univalent or divalent metal, R'₂O₃ expresses the oxide of a trivalent metal, R''O₂-3 expresses the oxide of the metal of 4 - 6 **, and x is the number of 0.1-1.2, and y is the number of 1-12] It is suitable that come out and the composition expressed is shown.

[0033] The thermoplastics constituent of this invention can contain black pigment or a black color below in 2 weight sections per thermoplastics 100 weight section further.

[0034] As black pigment or a black color, carbon system black pigment, a black system metallic oxide, and a black color are used preferably, for example. A black system metallic oxide is [among these] more desirable. it is expressed with formula Ti_nO_{2n-1} ($n=1-5$) as a black system metallic oxide -- low -- degree titanium oxide is desirable this -- low -- as degree titanium oxide -- TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , and Ti_4O_7 And Ti_5O_9 It is mentioned. TiO_n ($n:1-1.99$) is desirable especially the inside.

[0035] Moreover, it is possible to add the pigment and color of further others according to a use in this invention.

[0036] As other pigments, an inorganic pigment; azo system, an azomethine system, a methine system, an indan SURON system, an anthraquinone system, a pyran SURON system, a flavan SURON system, a benzanthrone system, a phthalocyanine system, peri non **, a perylene system, a dioxazine system, a thioindigo system, an iso indoline system, an isoindolinone system, a Quinacridone system, a PIRU rupee roll system, and KINOFUTARON system organic pigments, such as metallic sulfide like basic carbon lead, a basic lead sulfate, a basic lead silicate,

[0037] An organic dye has the metal complex compound and fluorescent dye of the disperse dye of an ANSURA quinone system, and azo dye as an example.

[0038] The thermoplastics constituent of this invention can be made to contain the usual additives, such as modifiers, such as the shape of a glass reinforcement and a powder, a tabular bulking agent, a flame retarder, a release agent, lubricant, lubricant, a nucleating additive, a coloring agent, an antioxidant, a thermostabilizer, a weathering (light) stabilizer, other thermoplastics other than a component (a), and a shock improvement agent, in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0039] The thermoplastics constituent of this invention blends the metallic oxide of the specified quantity with thermoplastics by the arbitrary combination methods, and is obtained. The method of making it mix and homogenize with mixers, such as a blender, a kneader, a Banbury mixer, a roll, and an extruder, can be used separately as for these combination components, it is desirable that homogeneity distributes more, and simultaneous in the all or part. Furthermore, after carrying out melting kneading and homogenizing with the extruder which heated the constituent by which dryblend was carried out beforehand, it can extrude in the shape of a wire, and subsequently it can cut and granulate to the desired length.

[0040] The fabricating operation of the resin constituent of this invention can usually be carried out very easily by the method with the making machine of general thermoplastics.

[0041]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to the following examples.

[0042] In this example, marking by the YAG laser (NEC laser marker SL 475E2) was performed.

[0043] The color difference (contrast) and the foaming state of a mold-goods front face and the coloring portion by the laser beam estimated evaluation of marking nature.

[0044] Evaluation of the color difference uses Tokyo Denshoku color analyzer TC-1800 MK-II, and is difference ΔL^* of lightness. It carried out. Moreover, it checked whether foaming uniform [a foaming state] and detailed would be formed.

[0045] It pelletized, after adding the amount which shows a cover coat (metallic oxide) in Table 1 to examples 1-10 and [examples 1-6 of comparison] thermoplastics and carrying out melting kneading with an extruder. It evaluated by performing marking to the moldings which injection molded to disc-like. Moreover, it is a result although that to which the example 1 of comparison added carbon, the thing to which the example 2 of comparison added titanium oxide, and the examples 3-6 of comparison carried out marking only of each thermoplastics.

[0046]

[Table 1]

	組成 (wt%)		明度 (L [*]) 成形品表面	色差		発泡状態
	熱可塑性樹脂	色素		発色部 (ΔL [*])		
実施例 1	a-1) 98.0	b-2) 2.0	68	33	33	良
" 2	a-1) 99.0	b-2) 1.0	73	35	38	良
" 3	a-1) 99.5	b-2) 0.5	77	31	46	良
" 4	a-1) 99.9	b-2) 0.1	77	32	45	良
" 5	a-1) 99.95	b-2) 0.05	78	32	46	良
" 6	a-1) 99.99	b-2) 0.01	82	35	47	良
" 7	a-1) 99.995	b-2) 0.005	81	35	46	良
" 8	a-2) 99.99	b-2) 0.01	43	29	14	良
" 9	a-3) 99.99	b-2) 0.01	58	30	28	良
" 10	a-4) 99.99	b-2) 0.01	—	20	—	良
比較例 1	a-1) 99.995	カーボン 0.005	54	41	14	不良
" 2	a-1) 98.0	酸化チタン 2.0	89	50	39	良
" 3	a-1) 100	—	79	49	30	不良
" 4	a-2) 100	—	43	31	12	不良
" 5	a-3) 100	—	59	34	25	不良
" 6	a-4) 100	—	—	63	—	不良

[0047] In addition, the sign in Table 1 expresses the material of HLF.

(a) Component a-1PBT [.. Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. SANTAKKU ST30a-4PC / .. Teijin Chemicals L1250(b) component

b-1 turquoise-blue-glaze medicine (principal component : the Fukushima feldspar, a silica stone, a copper oxide, a barium carbonate, a morning kaolin, a lithium carbonate) / .. ****, Inc.] Teijin, Ltd. TRB-Ja-2 polyolefine .. TONEN CORP. HA300a-3ABS

b-2 chuen-glaze medicine (principal component : SiO₂, aluminum 2O₃, B-2 O₃, PbO, and F₂) Japanese Fellowe
The inside of the example of comparison, example of comparison 1 carbon Example of comparison by Mitsubishi Kasei Corp. 2 titanium oxide .. Since a foaming state was bad and the lightness of a coloring portion also had it, the lightness of a foaming state and a coloring portion was improved to marking nature being poor, and, as for examples 1-7, the marking nature of the example 3 of comparison by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. was good. [high]

[0048] On the other hand, although the example 2 of comparison of a foaming state is good, the lightness of a coloring portion is high and a color tone differs from an example.

[0049] Coloring arose on the mold-goods front face, and since the lightness of a coloring portion was also high, the contrast nature of the example 1 of comparison was poor.

[0050] As for an example 8, the foaming state has been improved compared with the example 4 of comparison.

[0051] As for an example 9, the foaming state has been improved compared with the example 5 of comparison.

[0052] The example 10 had the very low lightness of a coloring portion to being in the state by which ***** marking is not carried out, and the marking nature of the example 6 of comparison was good.

[0053] After carrying out the dryblend of the various raw materials of a publication to examples 11-18 and the [examples 7-9 of comparison] table 2 uniformly beforehand at a predetermined amount rate, melting kneading was carried out using the twin screw extruder with a vent of 44mm of diameters of a screw in 180-310 degrees C of cylinder temperatures, screw-speed 160rpm, and discharge quantity 40 kg/h, and it breathed out as a thread, it cut from the die after cooling, and the pellet for fabrication was obtained.

[0054] Subsequently, the personal computer keytop for laser marking was fabricated with the injection molding machine of 5 unciae of shot capacity using this pellet on the conditions for injection-pressure 800 kg/cm², cooldown-delay 15 seconds and, and all molding-cycle 28 seconds, and laser marking was presented.

[0055] These experimental results were shown in Table 2.

[0056]

[Table 2]

	a成分		b成分	その他の成分				黒発色性
	a-1	a-3	b-1	T-1	T-2	T-3	T-4	
実施例 11	99.99	-	0.01	-	-	-	-	◎
" 12	-	99.99	0.01	-	-	-	-	◎
" 13	99.50	-	0.05	-	-	-	-	◎
" 14	-	99.50	0.05	-	-	-	-	◎
" 15	98.97	-	0.50	-	0.03	0.50	-	◎
" 16	99.36	-	0.10	-	0.01	-	0.50	◎
" 17	-	-	0.50	-	0.03	0.50	0.50	◎
" 18	-	-	0.10	-	0.01	-	-	◎
比較例 7	100.00	-	-	-	-	-	-	×
" 8	-	100.00	-	-	-	-	-	×
" 9	99.90	-	-	0.10	-	-	-	×

[0057] The meaning of a sign a-1, a-3, and b-1 is the same as Table 1 among Table 2. The meaning of the other components T-1, T-2, T-3, and T-4 is as follows.

T-1 carbon [.. Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.] Lion KETCHIEN black EC600JDT-2 black titanium oxide .. Pigment of T-Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. M-13 gray

Pigment of T-4 ivory Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.

Moreover, O and x of front Naka are the next meaning.

O : black coloring nature is excellent.

x: Black coloring nature is bad.

[Translation done.]